第36卷 第3期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.3
2016年6月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Jun. 2016

静水压力对X100钢在$NaHCO_3$+NaCl溶液中电化学行为的影响

孟向楠 陈 旭 吴 明 赵 阳 范裕文

辽宁石油化工大学石油天然气工程学院 抚顺 113001

摘要：采用动电位极化、电化学阻抗谱和Mott-Schottky等电化学测量方法研究了静水压力对X100管线钢在0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl溶液中的电化学腐蚀行为的影响。结果表明：随静水压力增加，X100钢表面点蚀坑数量和面积增加；静水压力增加使溶液离子的活性增加，促进Cl^-在钝化膜中的吸附，腐蚀反应的速率加快，腐蚀电流密度增加。静水压力增加使钝化膜组成由低压时的氧化物或氢氧化物转变为高压时的碳酸盐，导致耐蚀性降低，而点蚀形核几率增加。X100管线钢钝化膜具有*n*型半导体性质，随静水压力的增加，钝化膜内Cl^-的增多使晶格缺陷增多，促进了氧化膜的破裂。

关键词：X100钢 静水压力 钝化膜 电化学行为

中图分类号：TG142.71 **文献标识码：**A **文章编号：**1005-4537(2016)03-0219-06

Effect of Hydrostatic Pressure on Electrochemical Behavior of X100 Steel in $NaHCO_3$+NaCl Solution

MENG Xiangnan, CHEN Xu, WU Ming, ZHAO Yang, FAN Yuwen

School of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract: Effect of hydrostatic pressure on the electrochemical corrosion of X100 pipeline steel in 0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl solution was investigated by means of methodspotentindynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky. The results show that with the increasing hydrostatic pressure the number and the size of corrosion pits increase, while the activity of ions in the solution also increases, which in turn promotes the adsorpting of Cl^- in the passive film. As a result, the corrosion rate and the corrosion current density are increased. The component of the passive film transforms from oxide or hydroxide formed by low pressures to carbonate by high pressures, which may result in the decrease of corrosion-resistance and increase of probability of pitting corrosion nucleation. The passivation film formed on the X100 steel exhibits characteristics of n-type semiconductor. The increase amount of Cl^- in the passivation film promotes the increase of lattice imperfections and facilitates the cracking of the oxide film.

Key words: X100 steel, hydrostatic pressure, passivation film, electrochemical behavior

1 前言

长输管线铺设时，沿线经常会遇到各种大小河流等自然障碍，在管线无法绕过的时候，经常采用水下穿越的方法。研究[1,2]表明，随着静水压力增加，活性金属腐蚀减轻，钝性金属的活化与钝化性能转变，金属材料的均匀腐蚀速率降低，但是点蚀、应力腐蚀

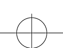
定稿日期：2015-07-26

基金项目：国家自然科学基金项目(51201009)和辽宁省自然科学基金项目 (2013020078) 资助

作者简介：孟向楠，女，1989年生，硕士生

通讯作者：陈旭，E-mail：cx0402@sina.com，研究方向为金属材料腐蚀与防护

DOI：10.11902/1005.4537.2015.082



和腐蚀疲劳等局部腐蚀加剧。造成这些差异的本质是由于介质环境的变化所导致的金属材料与介质之间的电子转移和离子输送过程的变化，以及由此导致的材料电化学反应、活化和钝化行为、材料与环境介质之间化学反应动力学规律的变化。上述变化是金属在静水压力下腐蚀及电化学机制的重要组成部分，但目前其相关研究相当缺乏。

针对静水压力对材料腐蚀行为的影响，Beccaria等[3-5]及其合作者对此做了大量的工作。静水压力会改变不锈钢钝化膜的成分。在常压下，腐蚀产物膜由不同合金的混合氢氧化物组成，具有良好的耐点蚀性能。而在高压下，腐蚀产物膜中的氢氧化物和水合物的含量降低，腐蚀产物膜主要由“干”氧化物组成。当静水压力从0.1 MPa增加到30 MPa时，纯Al在海水中的腐蚀速率增加。腐蚀速率的增加主要是由于阳极反应速率的增加，而阴极反应速率不变。随着静水压力的增加，纯Al的点蚀敏感性增加。这是由于随着静水压力的增加，钝化膜中的SO_4^{2-}和Cl^-含量增加，从而使钝化膜的晶格缺陷密度增加。随着静水压力的增加，6061T6铝合金钝化膜中的Mg/Al比和非氢氧化物对氢氧化物的比值增加，使其对基体的保护性增加，腐蚀速率降低。近年来，文献[2,6]利用统计学方法和随机理论研究了静水压力对Fe-20Cr合金和Ni-Cr-Mo-V高强钢点蚀行为的影响。结果表明：随着静水压力的增加，Fe-20Cr合金的亚稳态点蚀发生的频率加快且向稳态点蚀发展的倾向增大，但点蚀的产生机制并未改变；Ni-Cr-Mo-V高强钢的点蚀产生速度增加但点蚀生长速度降低，腐蚀形态趋向于均匀腐蚀，综合表现为耐蚀性变差。刘斌等[7,8]研究表明，在高压下纯Ni表面的钝化膜形成速度和点蚀的产生概率均降低。孙海静等[9]研究了低合金高强度钢 (HSLA钢) 在3.5% (质量分数)NaCl溶液中静水压力对其电化学腐蚀行为的影响，发现静水压力主要影响其阳极腐蚀过程，对阴极腐蚀影响较小，可能是由于静水压力影响了Cl^-的活性。

目前，国内外对X100钢的研究主要集中在其生产工艺、力学性能、焊接性能和微观组织等方面，关于不同静水压力下X100钢电化学腐蚀的研究较少[10-13]。大量现场和实验室研究结果表明[14,15]，HCO_3^-是剥离涂层下滞留水中的主要阴离子，其存在有助于钝化膜的形成，并能有效的抑制管线钢的点蚀行为。Cl^-作为一种侵蚀性很强的阴离子[16,17]，其存在容易造成钝化膜局部破坏，从而导致点蚀现象的发生。梁平等[18]研究了在0.5 mol/L $NaHCO_3$溶液中Cl^-对X80管线钢腐蚀行为的影响，结果显示随着溶液中Cl^-含量的增加，X80管线钢钝化膜内的施主密度增大，增加了X80管线钢钝化膜局部破裂和腐蚀萌生的潜在位置，从而加速了管线钢的腐蚀。因此，本文以$NaHCO_3$+NaCl溶液作为实验介质，研究不同静水压力对X100钢腐蚀形貌及电化学行为的影响，探讨静水压力对X100钢腐蚀规律与机理的影响。

2 实验方法

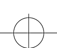
采用国产X100管线钢作为实验材料，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.043，Si 0.24，Mn 2.0，S 0.0016，Cr 0.023，P 0.0084，Cr 0.21，Mo 0.29，Ni 0.46，Nb 0.0038，Fe 余量。电化学试样尺寸为10 mm×10 mm×2 mm，背面点焊引出Cu导线，并用环氧树脂封装。实验前试样用水磨砂纸从60#逐级打磨至1500#。抛光后用去离子水和无水乙醇清洗吹干待用。实验溶液采用分析纯化学试剂$NaHCO_3$和NaCl，与去离子水配制成0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl溶液。向电化学高压釜通入高压N_2，并调节至实验所需压力0.1，1，1.5和2 MPa。X100钢试样在高压釜中浸泡7 d后用光学显微镜观察腐蚀形貌。

电化学实验在Parstat2273电化学工作站上进行。电化学测试采用标准的三电极体系，待测试样为工作电极，Pt片电极为辅助电极，自制Ag/AgCl电极作为参比电极。自制Ag/AgCl参比电极采用常用的饱和甘汞电极 (SCE) 进行校准。文中所有电位均相对于Ag/AgCl参比电极，测试在室温下进行。动电位极化曲线测试前，将工作电极在−1.3 V下极化3 min，以去除试样表面的氧化膜。然后将工作电极在溶液中静止30 min待电位稳定后，对工作试样进行测试。电化学阻抗 (EIS) 测量交流激励信号幅值为10 mV，频率范围为10^5~10^{-2} Hz。极化曲线扫描速率为0.667 mV/s，扫描范围为−0.8~0.6 V (*vs* Ag/AgCl)。Mott-Schottky (M-S) 曲线测试前将X100钢分别在不同压力的自腐蚀电位下稳定1 h使其表面形成钝化膜，M-S曲线测试扰动电位为20 mV，电位扫描区间为−0.2~1.2 V (*vs* Ag/AgCl)。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀形貌

图1为不同压力下的X100管线钢在0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl溶液中浸泡7 d后的腐蚀形貌。由图1a可以看出，常压下X100钢试样表面有少量点蚀坑产生，点蚀坑面积较小；随静水压力的增加，点蚀坑数量增多，腐蚀程度加剧。当压力增加至2 MPa时 (图1d)，点蚀坑局部连成一片，腐蚀严重。



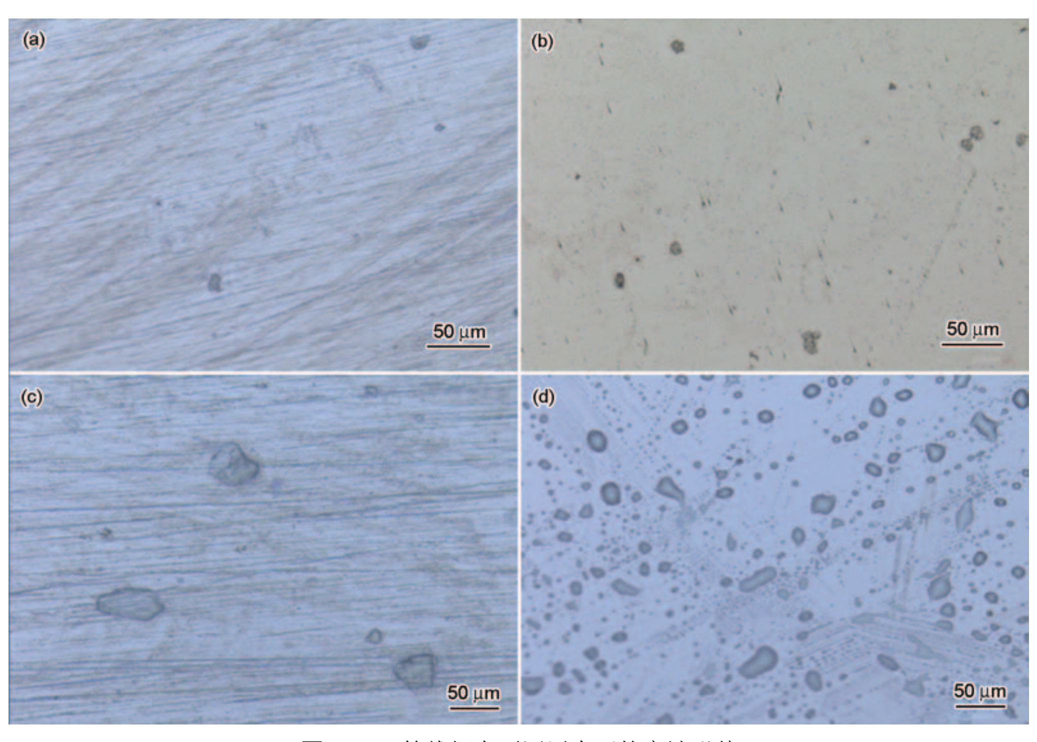


图1 X100管线钢在不同压力下的腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion morphologies of X100 steel after corrosion in 0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl solution for 7 d at 0.1 MPa (a), 1 MPa (b), 1.5 MPa (c) and 2 MPa (d)

X100管线钢在0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl溶液中的腐蚀形式主要表现为点蚀 (图1)。静水压力对点蚀的影响主要表现为点蚀的形成和点蚀的生长两个过程[2,6,17]。点蚀一般萌生于夹杂物，压力增加能够提高整体点蚀发生的速率，进而缩短点蚀形成的时间，即压力增加能够促进点蚀的发生[6]。此外，压力升高能增加离子的活性[3]，进而增加溶液导电性，加速了反应的速率，反应阻力随之减小，点蚀坑之间合并，逐渐发展成均匀腐蚀，管线钢腐蚀速率增加。

3.2 极化曲线

图2为不同压力下X100钢在0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl溶液中的极化曲线。可以看出，随静水压力升高，自腐蚀电位E_{corr} (A点) 正移，在活化钝化转化点 (B点) 出现第一个阳极电流峰。静水压力对该点电流密度影响不大。此时X100钢的阳极反应主要为[19]：

$$Fe = Fe^{2+} + 2e \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \quad (2)$$

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} = FeCO_3 \quad (3)$$

随阳极电位升高，4个压力下X100钢均存在明显的钝化区，钝化电位区间大致为0~300 mV。对于曲线中CD段，部分$Fe(OH)_2$转化为Fe_3O_4钝化膜；对于曲线稳定钝化区间 (DE)，X100钢表面钝化膜主要成分为Fe_3O_4和Fe_2O_3：

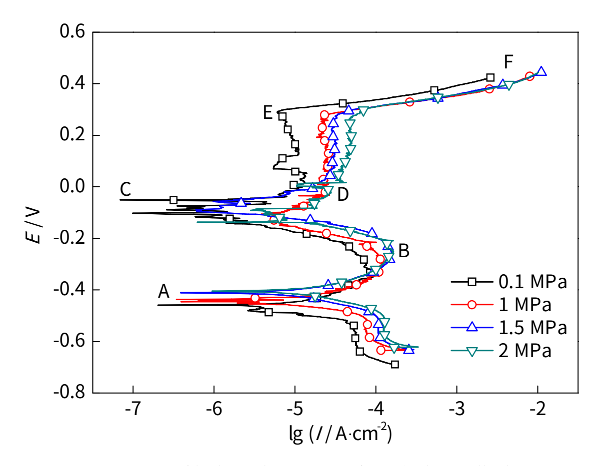


图2 X100管线钢在不同压力下的极化曲线

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of X100 steel in 0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl solution at different pressures

$$3FeCO_3 + 5OH^- = Fe_3O_4 + 3HCO_3^- + H_2O + 2e \quad (4)$$

$$2FeCO_3 + 4OH^- = Fe_2O_3 + 2HCO_3^- + H_2O + 2e \quad (5)$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 = 2Fe_2O_3 + 4H_2O \quad (6)$$

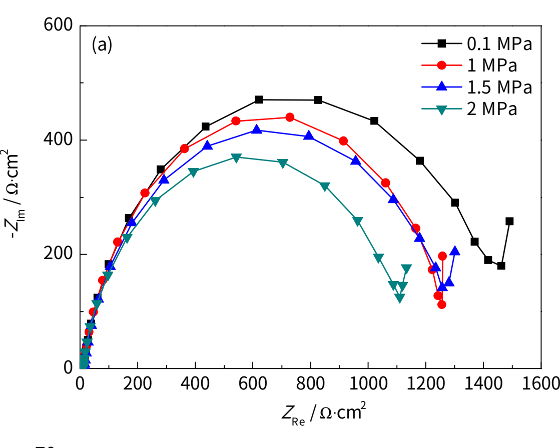
随压力增加，钝化区间减小，过钝电位E_{Pit}(E点) 降低，表明压力增大能促进钝化膜击穿。这是由于溶液中的Cl^-会在腐蚀产物膜中局部吸附，加强这些部位膜的溶解，形成孔洞，并通过这些孔洞进入腐蚀产物膜内。常压下金属氧化物形成的位阻效应阻碍了Cl^-的吸附[3]。随静水压力增加，位阻效应消失，Cl^-在产物膜中的穿透速率也随之增加[3]，导致膜内

局部Cl^-浓度增加，进而增加点蚀发生敏感性。对于阴极反应，当压力增加时，H^+的半径降低[3]，有利于其在氧化膜中的扩散，增加了腐蚀反应速率。

3.3 电化学阻抗谱

图3为X100钢在0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl溶液中不同压力下的电化学阻抗Nyquist图和Bode图。Nyquist图中容抗弧模值一般与电化学反应阻力的大小有关，模值越大，电化学阻力越大，其抗腐蚀能力越好。由图3a可以看出，随着静水压力增加，阻抗模值降低，表明腐蚀反应阻力减小，腐蚀容易进行。Nyquist低频部分产生一条辅角为45°的Warburg阻抗直线段，表明反应由电化学活化控制逐步转变为扩散控制。由Bode图 (图3b) 可以看出，X100管线钢在不同压力下形状类似，曲线具有一个时间常数。

采用图4所示的等效电路 $R_s(Q_{dl}(R_{ct}W))$ 对图3进行拟合，其中R_s代表溶液电阻，R_{ct}代表电荷转移电阻，Q_{dl}代表双电层电容，W代表Warburg阻抗。拟合结果见表1。可以看出，X100钢在实验溶液中测得的R_{ct}随着压力的升高逐渐减小，表明电荷在转移时所受的阻力逐渐减小，腐蚀反应更容易进行。随着压力的升高，R_{ct}逐渐减小，代表钝化膜电阻弥散程度的n值逐渐减小，表明钝化膜致密性下降，对钢基体的保护性变差。Beccaria等[3]认为钝化膜的致密性下降是由钝化膜组成发生变化导致的，即由低压时的氧化物或氢氧化物转变为高压时的碳酸盐，碳酸盐的反应电阻较金属氧化物和氢氧化物小，且自我修复能力差，导致随压力增加金属的耐蚀性降低，而点蚀形核几率增加。



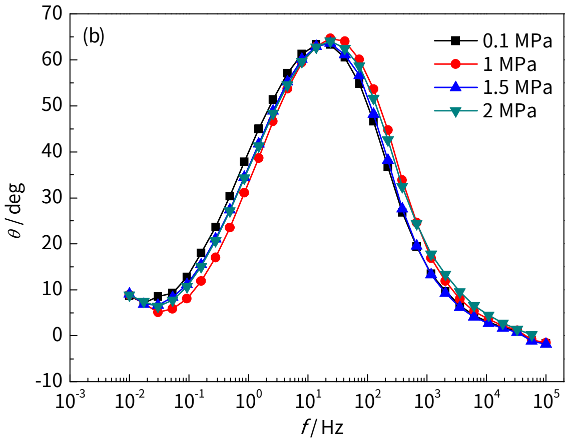


图3 X100钢在不同压力下的EIS曲线

Fig.3 Nyquist (a) and Bode (b) plots of X100 steel at different pressures

3.4 Mott-Schottky曲线

图5为X100管线钢在自腐蚀电位下钝化1 h后所测得的M-S曲线。可以看出，在−0.2~0.8 V电位范围内M-S曲线斜率为正值，由极化曲线的反应方程得腐蚀产物膜的主要组成为Fe_3O_4和Fe_2O_3，均表明腐蚀产物膜为n型半导体。根据半导体理论，n型半导体氧化物的缺陷形式为阳离子间隙或阴离子空位。Fe表面钝化膜的点缺陷为氧空位[19]。对于钝化金属，在电极/液体界面上能形成半导体的空间电荷双侧以及介于半导体膜和外Helmholtz面之间的Helmholtz双层[20]。此时，半导体膜与溶液界面分别带相反电荷。对于钝化膜的半导体性质，通常可以通过测量空间电荷层的电容C随电极电位U的变化用M-S方程来表述[21,22]。对于n型半导体，C与U之间具有以下关系：

$$\frac{1}{C^2}=\frac{2}{\varepsilon_0\varepsilon_e N_D}(U-E_{fb}-\frac{KT}{e}) \qquad (7)$$

式中：ε_0为真空电容率 (8.85419×10^{-12} F/m)，ε_e为室温下钝化膜的介电常数，本文取15.6[23]，N_D为施主密度，可根据M-S图中C^{-2}~E所成直线斜率求得，E_{fb}为

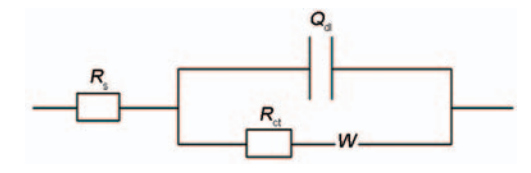


图4 EIS曲线等效电路图

Fig.4 Equivalent circuit of EIS

表1 不同压力下X100管线钢在0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl溶液中浸泡后的EIS拟合结果

Table 1 Fitted results of X100 steel after corrosion in 0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl solution at different pressures

Pressure MPa	R_s Ω·cm^{-2}	n	R_{ct} Ω·cm^{-2}	Q_{dl} F·cm^{-2}	W
0.1	11.250	0.8498	1389	2.057×10^{-4}	6.194×10^{-2}
1	11.650	0.8290	1185	1.467×10^{-4}	1.969×10^{-2}
1.5	12.500	0.8212	1155	1.901×10^{-4}	1.527×10^{-2}
2	8.849	0.8047	1035	2.238×10^{-4}	1.976×10^{-2}

平带电位，U为成膜电位，K为Boltzmann常数(1.38×10^{-23} J/K)，T为热力学温度(K)，e为电子电量(1.6×10^{-19} C)。由图5拟合出N_D和E_{fb}数值，拟合直线见图5，拟合结果见图6。可见N_D和E_{fb}均随静水压力增加而增大。根据PDM模型[19]，N_D和E_{fb}之间满足如下关系式：

$$N_D=\omega_1\exp(b\cdot E_{fb})+\omega_2 \tag{8}$$

式中：ω_1，ω_2和b均是常数。根据PDM理论可计算出钝化膜内缺陷的扩散系数D_0：

$$D_0=\frac{I_pRT}{4eF\xi_L\omega_2} \tag{9}$$

式中，F为Faraday常数(F=96500 C/mol)，R为气体常数，I_p为稳态维钝电流密度，ζ_L为平均电场强度，ω_2可由式(8)求得。计算得出，在4种压力下钝化膜内缺陷的扩散系数D_0分别为：1.67×10^{-17} (0.1 MPa)，2.58×10^{-17} (1 MPa)，3.42×10^{-17} (1.5 MPa)和6.97×10^{-17} (2 MPa)。结果表明，随着压力的增加，扩散系数的

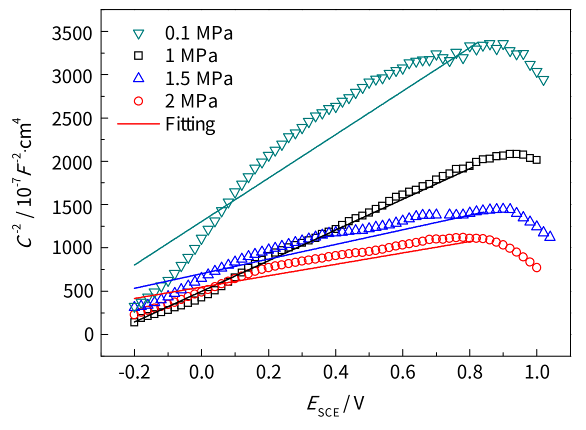


图5 X100钢在不同压力下0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl溶液中浸泡后的M-S曲线

Fig.5 M-S plots of X100 steel after corrosion in 0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl solution at different pressures

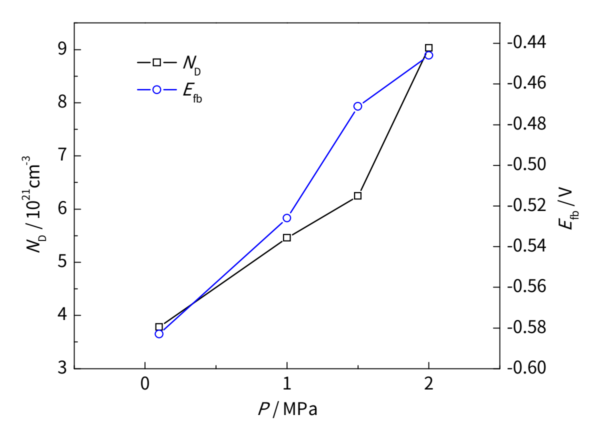


图6 不同压力下X100钢的施主密度与平带电位的关系

Fig.6 Donor density and flat-band potential of X100 steel in 0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl solution at different pressures

值逐渐增大，说明腐蚀产物膜越不稳定，耐蚀性降低。

由图6可以看出：随着压力的升高，N_D逐渐增大，可得出钝化膜内的缺陷数量逐渐增多，钝化膜的致密性降低，而缺陷位置恰好是钝化膜破裂和点蚀萌生的位置，钝化膜稳定性下降，对基体的保护性降低。研究[24]表明：压力增加促进了离子活性和在氧化膜中的穿透速率，对于具有n型半导体特征的氧化物，电子受体Cl^-的增多使晶格缺陷增多，并促进了氧化膜的破裂，从而使点蚀加剧。此外，E_{fb}随压力升高逐渐降低，Fermi能级升高，容易得到电子，不易形成稳定钝化膜，X100管线钢的耐腐蚀性逐渐降低[19]。

4 结论

(1) X100管线钢在0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.03 mol/L NaCl溶液中发生点蚀行为并且能形成钝化膜；钝化膜的耐蚀性随静水压力增加而降低。静水压力增加使溶液离子的活性增加，腐蚀反应的速率加快。

(2) 静水压力增加使钝化膜组成由低压时的氧化物或氢氧化物转变为高压时的碳酸盐，导致耐蚀性降低，而点蚀形核几率增加。

(3) 管线钢钝化膜具有n型半导体性质，随静水压力的增加，钝化膜内Cl^-的增多使晶格缺陷增多，促进了氧化膜的破裂。

参考文献

[1] Mohammed R, Timothy J D. Axial fatigue design of sheathed spiral strands in deep water applications [J]. Int. J. Fatigue, 2008, 30: 2220

[2] Zhang T, Yang Y, Shao Y, et al. A stochastic analysis of the effect of hydrostatic pressure on the pit corrosion of Fe-20Cr alloy [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54(15): 3915

[3] Beccaria A M, Poggi G, Arfelli M, et al. The effect of salt concentration on nickel corrosion behaviour in slightly alkaline solutions at different hydrostatic pressures [J]. Corros. Sci., 1993, 34(6): 989

[4] Beccaria A M, Poggi G, Gingaud D, et al. Effect of hydrostatic pressure on passivating power of corrosion layers formed on 6061 T6 aluminum alloy in sea water [J]. Br. Corros. J., 1994, 29(1): 65

[5] Beccaria A M, Poggi G, Castello G. Influence of passive film composition and sea water pressure on resistance to localized corrosion of some stainless steels in sea water [J]. Br. Corros. J., 1995, 30(4): 283

[6] Yang Y, Zhang T, Shao Y, et al. Effect of hydrostatic pressure on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo-V high strength steel [J]. Corros. Sci., 2010, 52(8): 2697

[7] Liu B, Cong Y, Zhang T, et al. Influence of deep-sea environment on corrosion behavior of pure nickel: Influence of hydrostatic pressures on performance of passive film on pure nickel [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2009, 21(1): 5

(刘斌, 丛园, 张涛等. 深海环境下纯镍的腐蚀行为: 静水压力对纯



镍腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 5)

[8] Liu B, Cong Y, Zhang T, et al. Influence of deep-sea environment on corrosion behavior of pure nickel III-Influence of hydrostatic pressures on pitting mechanism for pure nickel [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2011, 23(3): 239
(刘斌, 丛园, 张涛等. 深海环境下对纯镍腐蚀行为的影响III-静水压力对纯镍点蚀机制的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(3): 239)

[9] Sun J H, Liu L, Li Y, et al. Study on corrosion behavior of low alloy high strength steel in deep sea water pressure environment [J]. Electrochemistry, 2011, 19(3): 418
(孙海静, 刘莉, 李瑛等. 低合金高强度钢在深海静水压力环境中腐蚀行为的研究 [J]. 电化学, 2011, 19(3): 418)

[10] Zhang W W, Li Y, Li H, et al. Study on the performance of X100 high strength pipeline steel and welded microstructure and properties [J]. Tube Weld., 2011, 34(10): 16
(张伟卫, 李洋, 李鹤等. X100高强度管线钢管组织性能及焊接性能研究 [J]. 焊管, 2011, 34(10): 16)

[11] Zhou C Y. X100~X120 pipeline steel of Jinan steel trial success [J]. Shandong Metall., 2009, 31(6): 55
(周传勇. 济钢 X100~X120 管线钢试制成功 [J]. 山东冶金, 2009, 31(6): 59)

[12] Li C, Du C W, Liu Z Y, et al. Stress corrosion of X100 steel in simulated acid soil [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2012, 24(4): 327
(李超, 杜翠薇, 刘智勇等. X100管线钢在酸性土壤模拟溶液中的应力腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 327)

[13] Zhang W W, Xiong Q R, Ji L K, et al. The production and application status and development prospect of domestic pipeline steel [J]. Tube Weld., 2011, 34(1): 5
(张伟卫, 熊庆人, 吉玲康等. 国内管线钢生产应用现状及发展前景 [J]. 焊管, 2011, 34(1): 5)

[14] Li M C, Cheng Y F. Corrosion of the stressed pipe steel in carbonate-bicarbonate solution studied by scanning localized electrochemical impedance spectroscopy [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 2831

[15] Du C W, Li X G, Chen X, et al. Crevice corrosion behavior of X70 steel in HCO_3^- solution under cathodic polarization [J]. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 2008, 21: 235

[16] Wang J G, Li X Y, Gao Y. Study on corrosion behavior of chloride ion in long distance pipeline [J]. Petrol. Mach., 2014, (6): 113
(王金刚, 李新义, 高英. 长输管线氯离子腐蚀行为研究 [J]. 石油机械, 2014, (6): 113)

[17] Yang Y, Zhang T, Shao Y, et al. New understanding of the effect of hydrostatic pressure on the corrosion of Ni-Cr-Mo-V high strength steel [J]. Corros. Sci., 2013, 73: 250

[18] Liang P, Li X G, Du C W, et al. Pitting corrosion behavior of X80 pipeline steel in 0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.02 mol/L NaCl solution [J]. Corros. Prot., 2008, 11: 657
(梁平, 李晓刚, 杜翠薇等. X80管线钢在0.5 mol/L $NaHCO_3$+0.02 mol/L NaCl溶液中的点腐蚀性能 [J]. 腐蚀与防护, 2008, 11: 657)

[19] Zhao Y, Liang P, Shi Y H, et al. Comparison of passive films on X100 and X80 pipeline steels in $NaHCO_3$ solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2013, 33(6): 455
(赵阳, 梁平, 史艳华等. $NaHCO_3$溶液中X100和X80管线钢钝化膜性能比较 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(6): 455)

[20] Montemor M F, Ferreira M G S, Hakiki N E, et al. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel [J]. Corros. Sci., 2000, 42(4): 687

[21] Alves V A, Brett C M A. Characterisation of passive filmes formed on mild steels in bicarbonate solution by EIS [J]. Electrochim. Acta, 2002, 47(13): 2081

[22] Sikora J, Sikora E, Macdonald D D. The electronic structure of the passive film on tungsten [J]. Electrochim. Acta, 2000, 45(12): 1875

[23] Gercasi C A, Folquer M E, Vallejo A E, et al. Electron transfer across anodic films formed on tin in carbonate-bicarbonate buffer solution [J]. Electrochim. Acta, 2005, 50(5): 1113

[24] Sun F L, Li X G, Lu L, et al. Corrosion behavior of cooper alloys in deep ocean environment of South China sea [J]. Acta Metall. Sin., 2013, 49(10): 1211
(孙飞龙, 李晓刚, 卢琳等. 铜合金在中国南海深海环境下的腐蚀行为研究 [J]. 金属学报, 2013, 49(10): 1211)

